

Requested Patent: JP2001076732A

Title: FLEXIBLE ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING IT ;

Abstracted Patent: JP2001076732 ;

Publication Date: 2001-03-23 ;

Inventor(s):

SHIRAGAMI AKIRA; URUSHIBATA HIROAKI; SHIODA HISASHI; NISHIMURA
TAKASHI; AIHARA SHIGERU ;

Applicant(s): MITSUBISHI ELECTRIC CORP ;

Application Number: JP20000228413 19930402 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification:

H01M4/62; C08K3/04; C08K3/22; C08L51/04; H01M4/02; H01M10/40 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery simplifying assembly without positioning of a positive electrode and a negative electrode reducing performance defect, and enhancing reliability, and provide a lithium secondary battery with high voltage and high capacity. **SOLUTION:** An electrode-separator united body is formed by continuously forming a positive electrode 1 on one side of a separator 3 and a negative electrode 2 on the other side so as to have narrower width than the separator. They are stacked to form a battery. Flexible electrodes using a soft binder are used thereto and the positive electrode 1 and the negative electrode 2 are faced through the separator 3, and they are folded up even-numbered times, enveloped with an electrical insulation sealing material 4, and both ends in the folded up direction are interposed between conductive plates 5 to constitute a flat battery. A lithium secondary battery with high voltage and high capacity can be provided.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-76732
(P2001-76732A)

(43) 公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	
	3/22		3/22
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	B
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-228413(P2000-228413)
(62) 分割の表示 特願平5-76840の分割
(22) 出願日 平成5年4月2日(1993.4.2)

(31) 優先権主張番号 特願平4-243346
(32) 優先日 平成4年9月11日(1992.9.11)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006013
三菱電機株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(72) 発明者 白神 昭
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社中央研究所内
(72) 発明者 漆畑 広明
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
株式会社中央研究所内
(74) 代理人 100102439
弁理士 宮田 金雄 (外1名)

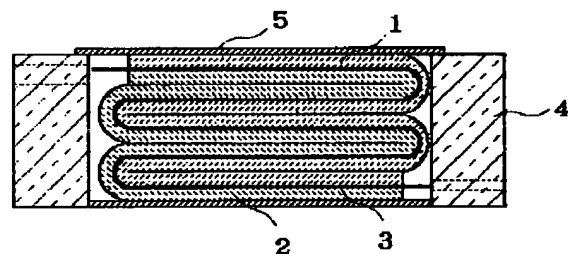
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 柔軟性電極およびこれを用いた電気化学素子

(57) 【要約】

【目的】 正、負極の位置ぎめが不要で組立が簡便な、性能不良を低減でき信頼性高い電池を得る。また、高電圧かつ大容量のリチウム二次電池を得る。

【構成】 セパレータの一面に正極、他面に負極を各々セパレータ巾より小さく連続的に形成して電極-セパレータ一体物を形成する。これを積層して電池を形成する。また、軟バインダーの柔軟性電極を採用し、セパレータ3を介して正極1と負極2を対向配置した物を偶数回折畳み、周囲に電気絶縁性シール材4を配設し、重畳方向両端部を導電性板材5で挟んで平板状電池を構成する。実現し、高電圧、大容量のリチウム二次電池を得る。



1 : 正極 2 : 負極 3 : セパレータ
4 : 電気絶縁性シール材 5 : 導電性板材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダーと電気化学的にイオンを吸蔵、排出する能力を有する活物質からなる非水電解液電池用電極で、上記バインダーがフッ素ゴムに結晶性のフッ素樹脂をグラフト重合させた、下記に示すモノマーユニットA、Bにより構成された軟質系フッ素樹脂であることを特徴とする柔軟性電極。

A: $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$

B: $-\text{CFCI}-\text{CF}_2-$

【請求項2】 軟質系フッ素樹脂からなるバインダーの活物質に対する割合が0.1重量%～20重量%の範囲で、かつ電極作成に際し、バインダー1重量部に対し5～30重量部の塗工溶剤に分散させるようにしたことを特徴とする請求項第1項記載の柔軟性電極。

【請求項3】 イオン導電性物質を保持する多孔体を挟んで、請求項第1項あるいは第2項に記載の柔軟性電極が対向していることを特徴とする電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気化学的にイオンを電極に出入りさせる電気化学素子、特にリチウム二次電池の構造及びその電極に関するもので、電池や複数の電池を組み合わせた組電池に利用できるものである。なお、本明細書においては電気化学素子として電池を例に説明する。

【0002】

【従来の技術】電気化学的に電極にイオンを出し入れする電気化学素子としては、例えば電池がある。通常の電池は、放電の際に外部回路から電子を、電解質から陽イオンを取り込むか、あるいは外部回路から電子を取り込み電解質に陰イオンを放出する正極と、正極と反対の動作をする負極が、電解質を含む、電子伝導性の無いセパレータと呼ばれる層を介して対向する構造になっている。

【0003】電極は、いわゆるマンガン乾電池であれば、正極は活物質である二酸化マンガンと導電剤であるカーボンと電解液を練った正極合剤に集電用の炭素棒を突き刺したものであり、負極は活物質である亜鉛の缶である。

【0004】このような構造の電池では、大きな電流を取ろうとすると、電流密度が高まり集電棒近辺の活物質ばかりが使用されることになり、実用上の電池容量が減少していた。特に電解質の電気伝導度が小さい、リチウムイオンを用いる非水電解質電池の場合にこの現象は顕著であった。

【0005】リチウム二次電池は軽量で高電圧が得られるため、携帯用小型電子機器のみならず、貯蔵用大型電池用としても開発が盛んに行われている。

【0006】このリチウム二次電池においては、以前は負極材料としてリチウム金属単体が用いられていたが、

リチウム金属の樹状析出により内部短絡を引き起こす等問題があった。よって近年では負極材料として炭素を用い、リチウムイオンを挿入、脱離させる方法が主流になりつつある。この電極を用いることによってリチウム金属を用いた場合と同程度の電圧を有し、なおかつ樹状析出のない安全性の高い電池が可能になった。この負極の構成は熱分解炭素、カーボンブラック、コークス、グラファイト等の炭素材料を用い、成形のためバインダーを用いて結着させている。

【0007】リチウム二次電池用正極材料としては高電圧、高エネルギー密度の電池が可能で、構造を保ちつつリチウムイオンの挿入、脱離反応を行う物質が求められており、様々な物質が提案されている。例としては、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等が挙げられる。正極の構成材料としてはこれらの正極活物質を主成分とし、導電性を向上させるため黒鉛等を加えており、また負極と同様に成型性を持たせるために、バインダーを添加して結着させている。

【0008】従来のリチウム二次電池においては、上記両電極の間にセパレータを介在させ、電解液として非水系有機溶媒を用いており、電池構造としてはコイン型もしくは円筒型角型等がある。

【0009】一般的に電池において大電流を得ようとする場合、電極面積を出来る限り大きくすることが試みられている。特にリチウム二次電池においては、電解液として導電率の比較的低い有機溶媒を用いているので、電極の大幅面積化は特に重要となる。

【0010】図12は例えば「電池便覧」（電池便覧編集委員会編、丸善平成2年発行）の124ページに示めされた従来のコイン型電池を示す半断面側面図である。1は正極、2は負極、3はセパレータ、4はシール材である。

【0011】このような構造の平板状電池では電極面積を大きくするには限りがある。そこで、電気伝導度の小さい電解質の場合でも、大きな電流が取れるように、大電流を取るタイプの電池として帯状の電極を巻き上げることで電極面積を大きくした円筒型電池が作られている。例えば特開平2-51875号公報に記載されているように、帯状の電極とセパレータを積層し巻き上げた構造にすることで実質的電流密度を下げる工夫がされていた。また、帯状の電極とセパレータを別々に製造し積層するのが通常の組立方法であった。

【0012】また、平板状の電極を用いて大幅面積を得るためには、いわゆる短冊状の電極をつなぐ構造を採るのが従来の方法であった。図13は同じく「電池便覧」

（電池便覧編集委員会編、丸善平成2年発行）の188ページに示めされた従来のクラッド式鉛電池の構造を示す分解斜視図である。短冊状の正極1と負極2は共に集電タブと接続棒で櫛歯のようにつながれ、セパレータを介して配置され、ひとつの容器に入れられる。

【0013】一方高い電圧を誇るリチウム二次電池といえども高々3～4Vである。したがってそれ以上の電圧を要求する場合、電池を直列に接続する方法が採られる。

【0014】自動車用鉛電池のように例えばひとつの電池で12V出るように見える場合、槽内を複数に区切り、その区切り毎に正極板と負極板をセパレータを介して組み合わせた単電池要素と電解液が入っており、区切り1つが単電池となつてこの単電池を集電タブと集電棒を介して直列に接続している。いわゆるバック電池のように、単電池として組み立てた円筒型電池や角型電池をスポット溶接で直列接続したものを容器に入れるものもある。一方燃料電池や、電力貯蔵用のレドックスフロー電池で見られるような、いわゆるバイポーラ構造で、単電池を形成しつつ直列接続する方法がある。

【0015】従来の二次電池では、充放電にともなう発生した熱の除去は自然放熱に任せるのが一般的で、そのため電力貯蔵などで大量の電池をひとつの部屋に入れて使用する場合、部屋の換気や温度に注意している。

【0016】従来の密閉型の二次電池では充放電反応や副反応にともなうガス発生による内部圧力の異常上昇が起こった場合、内部圧力を解放するために電池容器の一部に弱いところを設けてこの部分を破壊する方法が採られている。

【0017】この場合、内圧解放と共に電解液も流出するので電池は使いものにならなくなる。解放型の二次電池では、常時ガスが逃げ出せるようになっているが、同時に電解液も飛散するので、外部から適時電解液を注入できるような構造になっている。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】従来の実用的な二次電池は、そのほとんどが電解液が水系のものであるので、電解液のイオン伝導抵抗も小さく、また空気中でも安定な電極を使用している。一方リチウム二次電池は、水分を充分に除去した内部環境で初めてその性能が引き出されるものである。すなわち、従来の二次電池に採用されていた構造、材料では、安定で高性能なリチウム二次電池を作ることとはできないという問題点があった。

【0019】例えば、同じ電極面積の鉛蓄電池から取り出される最大電流は、リチウム二次電池の数10倍に達する。したがってリチウム二次電池では、電極面積を数10倍にすることで同じ電流を取り出せるようにしなければならないが、そのため、大面積電極をコンパクトに電池容器の中に詰め込む必要がある。

【0020】また、従来の方法では、電極とセパレータを別々に製造し積層するので、セパレータを介した正極と負極の位置合わせが必要かつ性能上重要で、精度の高い組立が必要であった。この位置合わせを怠ると、反応面積の不足から、容量不足が発生する。また最悪の場合、端部での正極と負極の接触が発生し、電池としての

機能が損なわれるという問題点があった。

【0021】また、高電圧を得るために単電池の直列接続をする場合、集電棒で接続したり、スポット溶接でつないだりして単電池同士の接続が固定された電池では、内部ショートのようなトラブルが発生した場合、外部回路の切断では、電池を保護することができない。リチウム二次電池の場合エネルギー密度が高いため、深刻な事故になる恐れがあるという問題点があった。

【0022】またトラブルでなくとも、充放電による発熱などで電解液が分解枯渇することが考えられる。リチウム二次電池は空気中の水分の浸入に弱いので、外部から電解液を補給する必要が生じないようにしなければならない。

【0023】本発明は、これらリチウム二次電池にかかる諸問題を解決するために発明されたものである。

【0024】即ち、本発明は多孔体と電極との組立を簡便にし、組立不良による性能不良を少なくできる電気化学素子を提供するとともに、それに適した柔軟性電極を提供することを目的とする。また、安全で高電圧かつ大容量の電気化学素子、これを組み合わせた組電池を提供するとともに、それに適した柔軟性電極を提供することを目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1の柔軟性電極は、バインダーにフッ素ゴムに結晶性のフッ素樹脂をグラフト重合させた、下記に示すモノマーユニットA、Bにより構成された軟質系フッ素樹脂を用いるものである。

A: $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$

B: $-\text{CFCI}-\text{CF}_2-$

【0026】また、本発明に係る第2の柔軟性電極は、本発明に係る第1の柔軟性電極の軟質系フッ素樹脂からなるバインダーの活物質に対する割合が0.1重量%～20重量%の範囲で、かつ電極作成に際し、バインダー1重量部に対し5～30重量部の塗工溶剤に分散させるようにしたものである。

【0027】また、本発明に係る第1の電気化学素子は、イオン導電性物質を保持する多孔体を挟んで、本発明に係る第1あるいは第2の柔軟性電極が対向しているものである。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明の柔軟性電極は、バインダーと活物質からなる非水電解液電池用電極であり、多孔体(セパレータ)を挟んで、正極と、負極を対向させ一体化する電気化学素子に係るものである。上記電極-セパレータ一体物を、巻回したり、折り畳んで、コンパクトな構造で大面積電極を確保する際に、柔軟性を持たせる役割を果たす。このようにして得られた電池シートをそのまま巻き上げ、円筒型の缶に挿入すれば、円筒型の電池が得られる。また、このシートを短冊状のまま積層

し、角型の缶に挿入すれば、角型の電池が得られる。そして、得られた電池は従来法による電池と同様の電池反応が起こる。この電池を複数接続して組電池としてもよい。以下、本発明の実施の形態を図に基づいて説明する。

【0029】実施の形態1. 図1は本発明の実施の形態1に係わる電池シートを示す斜視図である。図において、51はタブ付き集電網、52は正極活物質層、53は集電用銅箔、54は負極活物質層、3はセパレータである。リチウムコバルテート87wt%、黒鉛粉(ロンザ(LONZA)社製KS-6)8wt%、バインダー(ポリフッ化ビニリデン)5wt%の組成に調整した正極活物質ペーストをセパレータ3、この場合は多孔質ポリエチレンフィルム(厚み50 μ m)の上にドクターブレード法で、厚み200 μ mに調整して塗った。次に反転して、裏面に、メソフェーズマイクロピーズカーボン(大阪ガス製)95wt%、バインダー(ポリフッ化ビニリデン)5wt%に調整した負極活物質ペーストを同じくドクターブレード法で厚み200 μ mに塗った。なお、正極及び負極活物質ペーストは、多孔質ポリエチレンフィルム3の縁端を除いて、その幅より狭く塗布した。乾燥後、電池シートの正極面を内側にし、タブ付き集電網51、この場合は集電用のタブ付きステンレス製の網を挟むようにシートの長手方向に折り、外側に集電用銅箔53(厚さ20 μ m)をあてがってローラープレスにより全厚みを150 μ mに揃え、図1に示す電池シートを作成した。このようにして作製した電池では、充電反応では、正極活物質から外部回路へ電子が出るのと同時にリチウムイオンが電解質にとけ込む。一方負極では、カーボンが外部回路から電子を受け取るのと同時に、電解質からリチウムイオンを吸い取る。放電反応は、充電とは反対向きに反応が進行する。

【0030】作成した電池シートを銅製のボビンの回りに巻き付け、ステンレス缶に挿入し、正極端子にステンレスタブを溶接した後、エチレンカーボネートとジメトキシエタンとベンゼンからなる混合溶媒に過塩素酸リチウムを溶かした電解液を注入し、封口処理した。

【0031】以上の工程で、連続500個の電池を作成したが、内部短絡による不良を発生したものは、皆無であった。本発明ではセパレータ3の一面に正極、他面に負極を形成しており、別々に製造し積層する場合と異なり、セパレータを介した正極と負極の位置合わせが不要で、位置合わせに配慮をせずに組み立てても内部短絡による不良を発生させることなく電池を製造できた。また部品点数も減るので、組立工程が簡素化でき、簡便に作成できた。また、本発明の電池は、セパレータの巾よりも、正極、負極とも狭い巾でセパレータ上に形成しており、巻き上げたりしたときに、端面がずれても正極負極ともにセパレータの内側にあるので互いに接触することはなく、電池反応の進行を妨げることはなかった。ま

た、セパレータを介して、正極活物質と負極活物質が確実に対向しているため電極ズレにともなう反応に寄与しない活物質の発生がなく、電池容量不足もおこらなかった。

【0032】本実施の形態において、セパレータの巾よりも、正極、負極とも狭い巾でセパレータ上に形成されておくと、巻き上げたり、積層したときに、端面がずれても正極負極ともにセパレータの内側にあるので互いに接触することはなく、電池反応の進行を妨げることはない。またセパレータを介して、正極活物質と負極活物質が確実に対向しているため電極ズレにともなう反応に寄与しない活物質の発生がなく、結果電池容量不足がおこらない。

【0033】多孔体、即ちセパレータの一面と他面に電気化学的活物質を含むペーストを塗ることによりセパレータに正極活物質層と負極活物質層を容易に形成できる。

【0034】活物質層を形成した後から多孔体のセパレータに保持させるのは困難な高分子電解質等、粘度の高いものや固体のイオン導電性物質の場合にも、予め多孔体のセパレータにイオン導電性物質を保持させておくことにより適用できる。

【0035】実施の形態2. 図2は本発明の実施の形態2に係わる電池シートを示す斜視図であり、54はタブ付き集電用銅箔である。リチウムコバルテート87wt%、黒鉛粉(ロンザ製KS-6)8wt%、バインダー(ポリフッ化ビニリデン)5wt%の組成に調整した正極活物質ペーストをセパレータ3の多孔質ポリエチレンフィルム(厚み50 μ m)の上にドクターブレード法で、厚み200 μ mに調整して塗った。次に反転して、裏面に、メソフェーズマイクロピーズカーボン(大阪ガス製)95wt%、バインダー(ポリフッ化ビニリデン)5wt%に調整した負極活物質ペーストを同じくドクターブレード法で厚み200 μ mに塗った。なお、正極及び負極活物質ペーストは、多孔質ポリエチレンフィルム3の縁端を除いて、その幅より狭く塗布した。乾燥後、電池シートの正極面を内側にし、集電用のタブ付きステンレス製の網51を挟むようにシートの長手方向に折り、外側にタブ付き集電用銅箔53(厚さ20 μ m)をあてがってローラープレスにより全厚みを150 μ mに揃え、図2に示す短冊状電池シートを作成した。

【0036】作成した短冊状電池シートを束ね、正極タブ同士、負極タブ同士溶接し、その後、角型缶に挿入、電解液注入口を除いて封口処理したのち、エチレンカーボネートとジメトキシエタンとベンゼンからなる混合溶媒に過塩素酸リチウムを溶かした電解液を注入し、注入口を溶接封止した。

【0037】以上の工程で、連続500個の電池を作成したが、内部短絡による不良を発生したものは、皆無であった。上記実施例と同様の効果があった。

【0038】実施の形態3. リチウムコバルテート87wt%, 黒鉛粉(ロンザ製KS-6)8wt%, バインダー(ポリフッ化ビニリデン)5wt%の組成に正極活物質ペーストを調整し、このペースト70体積%とポリエチレンオキシドに過塩素酸リチウムを固溶させた高分子電解質30体積%を良く混合した正極ペーストを作成した。同様に、メソフェーズマイクロビーズカーボン(大阪ガス製)95wt%, バインダー(ポリフッ化ビニリデン)5wt%に調整した負極活物質ペースト70体積%と高分子電解質30体積%を良く混合した負極ペーストを作成した。予め高分子電解質をしみこませたセパレータ3の多孔質ポリエチレンフィルム(厚み50 μ m)の上にドクターブレード法で、正極ペーストを厚み200 μ mに調整して塗った。次に反転して、裏面に、負極ペーストを同じくドクターブレード法で厚み200 μ mに塗った。なお、正極及び負極活物質ペーストは、多孔質ポリエチレンフィルム3の縁端を除いて、その幅より狭く塗布した。乾燥後、電池シートの正極面を内側にし、集電用のタブ付きステンレス製の網51を挟むようにシートの長手方向に折り、外側にタブ付き銅箔54(厚さ20 μ m)をあてがってローラープレスにより全厚みを150 μ mに揃え、図2に示す短冊状電池シートを作成した。

【0039】作成した短冊状電池シートを束ね、正極タブ同士、負極タブ同士溶接し、その後、角型缶に挿入、溶接封止した。

【0040】以上の工程で、連続500個の電池を作成したが、内部短絡による不良を発生したものは、皆無であった。また、上記実施の形態2と同様の効果を示した。

【0041】比較例

タブ付きアルミ箔(20 μ m)の両面にリチウムコバルテート87wt%, 黒鉛粉(ロンザ製KS-6)8wt%, バインダー(ポリフッ化ビニリデン)5wt%の組成に調整した正極活物質ペーストをドクターブレード法で形成し、乾燥後ローラープレスで厚み100 μ mにした正極を作成した。

【0042】タブ付き銅箔(20 μ m)の両面にメソフェーズマイクロビーズカーボン(大阪ガス製)95wt%, バインダー(ポリフッ化ビニリデン)5wt%に調整した負極活物質ペーストを同じくドクターブレード法で形成し、乾燥後ローラープレスで厚み100 μ mにした負極を作成した。

【0043】図11の模式図に示すように正極1、帯状の多孔質ポリエチレンフィルム(厚み25 μ m)セパレータ3、負極2、セパレータ3の順に積層ガイド58を通して積層し、ステンレス製ボビン56の回りに巻き付け、ステンレス缶に挿入し、正極端子にステンレスタブを溶接した後、エチレンカーボネートとジメトキシエタンとベンゼンからなる混合溶媒に過塩素酸リチウム

を溶かした電解液を注入し、封口処理した。57は電極セパレータ積層巻き上げ体である。

【0044】以上の工程で、連続500個の電池を作成したが、内部短絡による不良を発生したものが10個発生した。

【0045】なお、上記実施の形態1~3では電気化学素子として電池を例に説明したが、コンデンサに適用しても、同様の効果を奏する。

【0046】実施の形態4. 上記実施の形態3において、高電圧、大容量の電池を実現するために、バインダーに軟質系フッ素樹脂を用いた柔軟電極を採用して折り畳み電極構造の平板状電池を形成した。また、これを積層して容易に安全、高性能な組電池が得られる。さらに、放熱機構と圧力解放機構を設け、電池内のガス組成を炭酸ガス充分にすることで圧力上昇を抑制し、安全性を高めている。また、電解液補給機構を設け長寿命化を実現している。

【0047】実施の形態5. 図3は本発明の実施の形態5による平板状リチウム二次電池の例を示す断面図である。1枚のセパレータ3のひとつの面に正極1を、反対の面に負極2を形成した電極-セパレータ一体化物を偶数回折り畳んで電池要素を形成し、これの周囲に電気絶縁性のシール材4を配置して2枚の導電性板材5で挟んで平板状の単電池を形成している。このようにすることにより、大電極面積電極をコンパクトに電池容器内に詰め込むことができ、高電圧、大容量の電池が得られる。また、電極とセパレータとを一体物として形成しているので、性能不良を少なくして簡便に形成できる。また、平板状とすれば、組電池の形成に適している。

【0048】電気絶縁性のシール材や導電性板材の材質は、特に規定されるものではないが、シール材にはポリプロピレン、ポリエチレンなどが好まれる。導電性板材には、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレスが挙げられる。

【0049】電池要素の折り畳み回数を偶数回に規定するのは、奇数回にすると折り畳んだ電池要素の裏表両面とも正極もしくは負極のどちらか一方のみとなるからである。偶数回にすれば電池要素の裏が正極ならば必ず表面は負極となる。なお、セパレータを介した正極、負極の位置合わせに高い組立精度を要するが、正負両電極とセパレータは、別々の部品として重ね合わせて折り畳んで電池要素を製造するようにしてもよい。

【0050】折り畳み回数はなんら規定されるものではないが、組立の煩雑さなどを考慮して4~16回程度が望ましい。電池要素の巾および長さは、作成する電極面積と折り畳み回数で決まる。電池要素の厚みは、セパレータの厚みが25~50 μ m程度、正極及び負極の厚みが、50~500 μ mである。

【0051】実施の形態6. 次に、本発明の実施の形態6による上記折り畳み電極構造の平板状リチウム二次電

池に適した折り畳み易い柔軟電極について説明する。バインダーにフッ素ゴムに結晶性のフッ素樹脂をグラフト重合させた、下記に示すモノマーユニットA、Bにより構成された軟質系フッ素樹脂を用いることを特徴とする柔軟性電極である。また、バインダーとして上記フッ素樹脂と、他の一種類以上のフッ素樹脂を添加したものをを用いてもよい。

A: $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$

B: $-\text{CFCI}-\text{CF}_2-$

【0052】かかる軟質系フッ素樹脂は従来、リチウム二次電池用電極において最も好まれて用いられているフッ素樹脂と同程度の性能を有し、なおかつ機械的強度を向上させるために改良されているものであり、特開昭58-206615号公報にその製造法及び性能が開示されている。かかる軟質系フッ素樹脂はフッ素ゴムに結晶性のフッ素樹脂をグラフト重合させたフッ素系の共重合体であるので、従来のフッ素樹脂と同程度の性能を保持しつつ、フッ素ゴムの柔軟性をも兼ね備えたフッ素樹脂となっている。この軟質系フッ素樹脂をバインダーとして用いると今までのバインダーにない高性能でなおかつ柔軟性の高い電極を作成することができる。

【0053】かかる軟質系フッ素樹脂は単独で用いることのみではなく、他の結晶性のフッ素樹脂等との混合により基の樹脂の性質を残しつつ、柔軟性を持たせることができる。混合する樹脂としては特に限定するものはないが、フッ素樹脂の中でもポリフッ化ビニリデン(PVdF)とは特に相性がよい。

【0054】かかるバインダーを用いた柔軟性電極においては、該バインダーの活物質に対する割合が少ないと活物質を結合させることができず、電池容量の低下を招くので、また多いと活物質周囲を厚く被ってしまい、電極反応を阻害するので、0.1重量%から20重量%、好ましくは1重量%から10重量%の範囲が望ましい。また、電極作成において塗工溶剤に分散させることにより作成する場合は、塗工時のペーストの硬さの点から、塗工溶剤のバインダー1重量部に対する割合が5~30重量部、好ましくは8~20重量部であることが望ましい。作製方法の一例としては該バインダーを塗工溶剤に溶解させバインダー溶液を作成し、この溶液に活物質等を分散させたものを基体もしくは電極集電体上に成形する方法等がある。

【0055】例えば塗工溶剤としてN-メチルピロリドン(NMP)溶液33重量部に、バインダーとして軟質系フッ素樹脂(セフルールソフト:セントラル硝子(株))3重量部を溶解させバインダー溶液とし、この溶液に正極活物質として LiCoO_2 粉末58重量部と導電剤としてグラファイト粉末6重量部を分散させて塗工液を作成したのち、この塗工液を集電体である厚さ20 μm のアルミ箔上に巾30cmに塗工し、乾燥させることにより厚さ約300 μm の本発明の柔軟電極の一実施

の形態の電極シートを得た。このシートを約80×10mmに切り出し試験用サンプルとした。

【0056】作成したサンプルを用いて引張強度測定器により引張強度及び伸び歪を測定し、その機械的強度の評価を行なった。その結果を図4の特性図の特性曲線aに示す。縦軸が荷重、横軸が伸び率を表す。またバインダーをPVdFに代えた以外は同様に作成した電極シート(従来例)の評価結果を同じく図4の特性曲線cに示す。またバインダーをPVdFと軟質系フッ素樹脂との混合粉末(1:1)に代えた以外は同様に作成した他の電極シート評価結果を図4の特性曲線bに示す。

【0057】図4は、非水電解液電池用電極において、バインダーによって電極活物質等を接着させた電極に関して、バインダーとしてフッ素ゴムに結晶性のフッ素樹脂をグラフト重合させた軟質系フッ素樹脂を用いることにより、従来のバインダーでは得られなかった電極柔軟性を得ることができるようになったことを示している。

【0058】上記溶剤としては該バインダーを溶解し得るものならば特に限定はしないが、一例としてはN-メチルピロリドン(NMP)、N,Nジメチルホルムアミド(DMF)等が挙げられる。上記活物質としては特に限定はしないが、一例としてはグラファイト、グラッシーカーボン、カーボンブラック、コークス、熱分解炭素、炭素繊維等の炭素材料、 TiS_2 、 MoS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等の無機化合物等が列挙される。上記集電体としては、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス等の箔、メッシュ、エキスパンドメタル等が挙げられる。

【0059】該バインダーを用いて上記のように作成した電極を非水電解液電池に用いる場合、負極もしくは正極としても用いることができ、かかる電池の電解質もしくは電解液についても特に限定されるものではなく、従来と同様のものを用いることができる。

【0060】前記したごとく、粉体の活物質をバインダーによって結着させている電極においては、その性能はもとより機械的な性質もバインダーの性能に左右されることが少なくない。よって本発明においては活物質等を接着させるバインダーに注目することにより、電池性能に影響を与えることなくかつ機械的強度にも優れたバインダーを見いだすことにより、加工性に優れた柔軟性電極を作製できることを示している。

【0061】前記のバインダーを非水電解液電池用電極における活物質を接着させるバインダーに応用することにより、従来のバインダーでは得られなかった電極柔軟性を得ることができるものである。このように作製した電極を用いることにより、大電極面積化における折り畳み電極もしくは巻回電極の製作が容易になり、電池性能向上に有益な結果をもたらす。

【0062】実施の形態7. 本発明の実施の形態7によ

る組電池は、高電圧を得るために上記平板状リチウム二次電池を積層して形成するものである。このとき積層方向に面圧をかけることにより平板状電池を互いに固定し、電気的に接続しているが、この接続は面圧をゆるめることで切ることができるように構成している。

【0063】図5は本発明の実施の形態7による組電池の例を示す模式図である。図5に示すように、積層する図4に示す平板状電池11の間にバネ12を挿入している。締め付け棒13により面圧がかかっているときは、バネ12が縮み、平板状電池11同士の電気的接続が保たれる。面圧をゆるめて平板状電池11の電気的接続を切る必要が生じるのは、組電池内部で短絡が生じた場合である。この場合通常の数倍から数十倍の電流が流れるので、異常な発熱を生じ、電池温度が急上昇する。また同時に異常に発熱している単電池内部の圧力も急上昇する。これら温度と圧力の急変を検知して締め付け棒13をゆるめることによりバネ12の復原力で平板状電池11同士の間隔が空き、電気的接続を切ることができる。したがって電池を保護できる。

【0064】例えば、締め付け棒13の一部である切り放し部分14を周囲温度によって溶断する材料にしておくと、締め付け棒周辺温度が異常上昇すると締め付け棒が切れ、面圧をゆるめることができる。締め付け棒13の切り放し部分14が溶断する周囲温度としては、電池の常用温度を越えるところに設定するが、およそ60℃以上で切れるのが好ましい。このような温度で溶断するような材料としてはいわゆるウッド合金（融解域60℃～72℃）のような低融点合金がある。

【0065】実施の形態8。また、上記実施の形態7では締め付け棒13の切り放し部分14を溶断する事により、面圧をゆるめるように構成しているが、締め付け棒13の一部を細くしたり、材質を代えて引っ張り強度の弱い部分をつくることで急激な電池の異常内圧上昇による面圧増加によって締め付け棒が切れ、面圧をゆるめることができるように構成してもよい。締め付け棒が切断する面圧としては、単電池の内圧が1MPaを越えないことが望ましく従って、0.8～0.9MPaで切断するのが望ましい。

【0066】実施の形態9。また、締め付け棒が切れるような破壊的に面圧をゆるめる方法ではない方法で急激な温度上昇や圧力上昇に対して面圧をゆるめることができる。即ち、締め付け棒の一部を電磁石でつなぎ、電池にとりつけたセンサー、例えば熱電対のような温度センサーや歪ゲージで温度上昇、圧力上昇を検知し、信号電流を電磁石に与えて締め付け棒の接続を解くものである。締め付け棒の接続を切る温度はおよそ60℃以上、圧力は0.8～0.9MPa程度でとするのが望ましい。

【0067】実施の形態10。また、上記実施の形態9による組電池は、平板状電池11の間にバネ12を挿入したものについて示したが、平板状電池を板バネ状に形

成し、これを用いても良く、バネの復原力により電池同士の間隔が空き、電気的接続を速やかにきることができる。同様の効果を奏する。

【0068】実施の形態11。電池内部の発熱は、充電あるいは放電時に流れる電流と電池内部抵抗により決まる。電池の使い方により流れる電流は変化し、また電池内部抵抗も必ずしも一定ではなく、電流によって変わるので発熱量も一定ではない。しかしながら、リチウム二次電池の場合、平均すれば、充電に要した電気エネルギーと放電で取り出せる電気エネルギーの比、即ち充放電エネルギー効率はおおよそ80%以上であるから、発熱量は充電エネルギー量の高々20%である。しかしながら電池1kgあたりのエネルギー、即ち重量エネルギー密度は、およそ120W/kgと高いので、電池の比熱を0.8とすると、1秒あたり0.12℃電池温度が上昇することになり、断熱状態では1分の充放電で7.2℃も上昇する。小型の単電池では、その表面積が相対的に大きいので表面からの自然放熱で冷やされるが、大型電池になれば表面からの自然放熱のみでは難しい。また、組電池では、小型電池の組み合わせでも組電池内側に配置される電池の温度を組電池表面からの自然放熱のみで下げることは難しい。

【0069】而して、本発明の実施の形態11による大形電池、大電極面積化における折り畳み電極もしくは巻回電極の電池外周部には、例えば放熱用フィン、ピンの集合体からなる放熱機構を設け、充放電にともなって発生する熱の除去が速やかに行えるようにしている。電池温度の過度な上昇を防止している。

【0070】実施の形態12。図6は本発明の実施の形態12による組電池の例を示す模式図である。図6に示すように組電池の外周部分に電池内部で発生する熱を除去するための放熱機構21を設置しているので、電池温度の過度な上昇を下げるができる。放熱機構21は、一般の熱交換器いわゆるラジエータと同類のものである。

【0071】実施の形態13。図7は本発明の実施の形態13による組電池の例を示す部分拡大模式図で、電池中央部の熱を効果的に除去するための集熱板31を単電池11に張り付けている。例えば、図7に示すように、単電池11が平板状電池の場合、集熱板31が単電池11同士の間に入るように積層する。そして集熱板31を放熱機構21に電気絶縁層32を介して接続している。電気絶縁層32を介するのは、単電池11同士の組電池内での内部短絡を防ぐためである。もちろん集熱板31自体に電気絶縁性がある場合には不要な層である。しかしながら、集熱板に適するような熱良導性の材質、例えばカーボンやアルミニウム、銅といった材料は電気伝導性も良いのが通例である。電気絶縁層32には、比較的熱伝導性が良いアルミナなどの金属酸化物が使われる。

【0072】実施の形態14。電解液の枯渇を防ぐため

組電池に設けられる電解液補給機構の例について説明する。電解液補給機構は電池容器内に組電池に接して設置される多孔体からなる電解液リザーバと、この電解液リザーバと単電池のセパレータを接続する吸液力の異なる多孔体からなる導液部とで構成される。多孔体は、例えばスポンジのように液をその内部の空洞部(ポア)に吸い込む性質を有する。一方ポア中の液を取り出すためには、何らかの力が必要となる。これは、ポアを円筒形と見立てたときの入り口半径と液の表面張力、それに液と多孔体の接触角で定まるポアの吸液力があるからで、これは下記の式に示すように定まる。セパレータ及び電極は多孔体であるから、やはり多孔体である電解液リザーバから、電解液不足時に自発的に吸液するためには、リザーバの多孔体の吸液力をセパレータ及び電極の吸液力より小さく設定しなければならない。これは吸液力が強いポア中の液は、吸液力の弱いポアには外力を掛けられない限り動かないからである。吸液力をコントロールするもっとも一般的な方法は、下記式から考えてすることである。従って、この発明の電解液補給機構においては多孔体のポアの半径を調整して、リザーバの多孔体の吸液力をセパレータ及び電極の多孔体の吸液力より小さくし、電解液の枯渇を防いでいる。長寿命化している。

$$P = 2 \sigma \cos \theta / r$$

P: 吸液力 (N/m²)

σ : 表面張力 (N/m)

θ : 接触角 (degree)

r: 半径 (m)

【0073】直列に積層された複数の電池に対し共通のリザーバから電解液を補給するとき、常時電池とリザーバが電解液でつながれている液絡状態では、液絡部を伝わって積層した電池間に短絡電流が流れ電池の自己放電がおこるので、常時液絡があるのは好ましくない。

【0074】実施の形態15. 本発明の実施の形態15による電気化学素子の電解液補給機構においては、上記問題点を解消するため、さらにリザーバとセパレータの接続部分、導液部の吸液力をリザーバやセパレータ及び電極より小さくしている。このように構成することにより、過剰な電解液を含ませない限り、導液部は、液が無い状態となり、液絡は生じない。電解液不足時に電解液が補給され、電池効率の低下が防止できる。セパレータのポア径は、内部短絡防止の観点から1 μ m未満であることが望ましい。したがって導液部のポア径は、1 μ m以上が望ましいことになる。この実施の形態では、セパレータをポア径が1 μ m未満のポアの体積が全ポア体積の50%以上である多孔体で、導液部をポア径が1 μ m以上のポアの体積が全ポア体積の50%以上である多孔体で構成している。

【0075】電池内の電解液不足は、おもに電解液の分解で生じる。電解液の分解は電池内圧上昇をもたらす。電解液不足は内部抵抗増大をもたらすと考えられるか

ら、電解液不足と内圧の上昇には相関があると考えられる。

【0076】電池内部圧力がリザーバに掛かることにより、その圧力が、接続部の吸液力とリザーバの吸液力の差以上であれば、接続部にはリザーバから電解液が押し込まれ、液絡が形成される。液絡が形成されると、電解液が不足しているセパレータ及び電極にリザーバから供給されることになる。内圧解放機構が働いて電池内圧が低下すると、再び接続部とリザーバの吸液力の差により液絡が解消される。

【0077】実施の形態16. 単電池の内圧が上がらないように、単電池のシール部分は、ガスに対して透過性があるようにし、組電池を収納密閉する容器を用意して、大気中の水分が混入しないようにするが、内圧解放機構として電池容器内の圧力が上がりすぎないように調節するバルブを電池容器につける。

【0078】従来よりある解放機構は、内圧の増大によって破壊される部分を容器の一部に設けるもので、いわゆるラプチャーディスクの考えによるものである。この方法は自己破壊的作用なので一度働くと全体の再使用が難しくなる。とくに大気からの水分混入を嫌うリチウム二次電池では致命的な作用で、最終的な安全装置と言うべきものである。

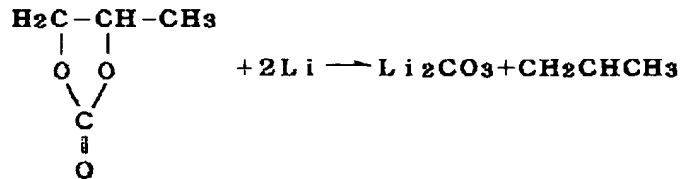
【0079】一方、いわゆるチャッキ弁、リリース弁と称するものがあるが、これは、所定の圧力で作動し、その圧力以下になると停止することで内圧を保つものである。その基本構造は、内圧に拮抗する力を生じるもの、例えば、圧縮したバネにつながる弁体で解放口を押さえるものである。内圧を解放し所定圧以下にするためのみならば、このような従来から知られているチャッキ弁を容器にとりつけるだけでよい。

【0080】しかし、先に述べたように電池内圧上昇を利用して電解液補給機構を動作させるためには、ある圧力Aで内圧解放したあと、圧力Aより小さい圧力Bまで下がって内圧解放が終わるようにしなければならない。電解液補給機構が動作を始める圧力Cを挟むように圧力Bと圧力Aが設定される。圧力Aは、安全上の上限圧力である。このような動作をするリリース弁として図8の模式図に示すような弁を電池容器に装着することを発明した。

【0081】図8に従って動作を説明する。電池内部の圧力は、弁体41にかかっており、弁体41は、圧力Aに相当する力を生じるバネA42で押さえられている。バネA42は、バネケース43に納められ、バネケース43ごと留めピン44で支えられている。留めピン44は弁体41に連動する。またバネケース43は、圧力Bに相当する力を生じるバネB45で押さえられている。

【0082】電池内圧が圧力Aを越えると弁体41が下がり、内圧は解放口46から解放される。同時に弁体41に連動した留めピン44が抜けることで、弁体41は

バネケース43ごと後退しバネB45を圧縮する。電池内圧が低下し圧力B以下になるとバネB45が復帰し、弁体41をバネケース43ごと押し返し、留めピン44を復帰させるとともに、再び解放口46を塞ぐ。このように作用することで、電池内圧が上がりすぎないようにすることができる。圧力Aとしては、いわゆる高压ガスにならない1MPa未満にするのが望ましい。圧力Bについては、圧力A以下でよいがいわゆる大気圧0.1MPaから0.3MPaの間が望ましい。

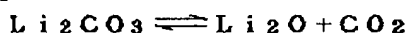


【0085】電解液内に炭酸リチウムを添加するとこのガス発生抑制効果のあることを見だし、成し得たもので、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた電解質を用いるリチウム二次電池において、電解液に炭酸リチウムを含有させることにより、電解液の有機溶媒の分解によるガス発生を抑制している。その結果、電池内部圧力の過度の上昇を抑えることができ、安全性が向上する。その詳細は明かではないが、電池のような閉じた系では、反応生成物である炭酸リチウムが系に多くあると平衡移動が起こり、反応が進み難くなるものと考えられる。

【0086】また酸化リチウムと炭酸ガスが共存すると同様にガス発生速度が低下することも見いだした。そこで、電池を収納する容器内に炭酸ガスを含ませ、電解液に酸化リチウムを含有させた。これにより、ガス発生速度を低下させることができ、電池内圧の上昇を抑えられた。また、図9の特性図に示すように炭酸ガス濃度の違いにより電池内圧の経時変化の様子が異なる。縦軸が電池内圧、横軸が時間を表し、特性曲線dは炭酸ガス10%の電池内圧上昇曲線、特性曲線eは炭酸ガス50%の電池内圧上昇曲線、特性曲線fは炭酸ガス0%の電池内圧上昇曲線である。炭酸ガス濃度が低いと早く電池内圧が上昇するのがわかる。これは、化2で示されるように炭酸ガス、酸化リチウムと炭酸リチウムが平衡関係にあるため、炭酸ガス濃度が高いと炭酸リチウムが生成し、炭酸リチウムを添加した場合と同様の効果が現れたと考えられる。

【0087】

【化2】



【0088】従って炭酸ガスを電池容器内に封入することでも、炭酸リチウムが生成しこれにより電解液の分解反応が抑制されるので電池内圧の上昇を抑えられる。そこで、電池容器を密閉する工程を炭酸ガス雰囲気で行い、周囲の炭酸ガスを同時に封入するようにしている。また、電池部品に炭酸ガスを吹き付けながら電池容器を

【0083】次に、電池内圧の上昇抑制について説明する。電池内圧の上昇は、リチウム二次電池の場合、電解液である有機溶媒の分解である。有機溶媒は、例えば、リチウム二次電池の電解液によく用いられるプロピレンカーボネートの分解反応は、化1のようになる。この場合プロピレンカーボネートを分解するとき生成するプロペンガスが電池容器内の圧力を上げる元である。

【0084】

【化1】

密閉するようにして、吹き付けた炭酸ガスを同時に容器内に封入するようにしてもよい。

【0089】また、電池内圧を炭酸ガスによって定圧より高くして作成した電池は、図10の電池内圧の経時変化を示す特性図に示すように炭酸ガスを含まない電池に比べ結果的には限界圧力に達するのに要する時間が長い。これも炭酸ガスによる電解液の分解抑止効果によるものである。図10において、縦軸が電池内圧、横軸が時間を表し、特性曲線gは炭酸ガス0%の電池内圧上昇曲線、特性曲線hは正極の炭酸塩を分解したあとの電池内圧上昇曲線を示す。

【0090】本明細書では、プロピレンカーボネートの分解を例にとって説明したが、同様の分解をするエチレンカーボネートに対しても同様の効果がある。また、炭酸リチウムもしくは酸化リチウムを電解液に直接添加せず、負極やセパレータなど電池内部にある部品に含有させたりしても同様の効果が得られる。

【0091】ところが正極に炭酸リチウムが含有されているケースでは、逆に過充電時に内圧上昇が早いことがわかっている。これは、炭酸リチウムが過充電で炭酸ガスと酸化リチウムに分解するからである。本実施の形態では、これを利用して、正極に炭酸リチウムを添加しておき、電池に組み立てた後、意識的に過充電もしくは加熱することにより、炭酸リチウムを分解し、電池容器内で炭酸ガスを発生させている。これにより電池内部の炭酸ガス濃度を電解液を分解せずに上げることができる。正極への炭酸リチウムの添加量は1重量%以下では実質上添加効果が見られないので、また添加量は少ない方が望ましく、2重量%も添加すれば実用上十分であるので、1~2重量%が適当である。なお、炭酸リチウムに限らず、他の炭酸塩を用いても同様の効果を奏する。

【0092】

【実施例】以下に、より具体的な例を挙げて説明する。
実施例1. 塗工溶剤としてNMP溶液33重量部に、バインダーとして軟質系フッ素樹脂3重量部を溶解させバ

インダー溶液とし、この溶液に正極活物質としてLiCoO₂粉末58重量部と導電剤としてグラファイト粉末6重量部を分散させて塗工液を作成した。この塗工液を集電体である厚さ20 μ mのアルミ箔上に巾30cmに塗工し、乾燥させることにより厚さ約300 μ mの電極シートを作成した。長さは151cmとした。

【0093】塗工溶剤としてNMP溶液33重量部に、バインダーとして軟質系フッ素樹脂3重量部を溶解させバインダー溶液とし、この溶液に負極活物質としてメソフェーズマイクロビーズカーボン（以下MCMBと略記）粉末（大阪ガス製）62重量部と炭酸リチウム2重量部を分散させて塗工液を作成した。この塗工液を集電体である厚さ20 μ mの銅箔上に塗工し、乾燥させることにより厚さ約300 μ mの電極シートを作成した。電極の巾は31cm、長さは151cmであった。

【0094】作成した正極および負極をセパレータである多孔質ポリプロピレンフィルム（厚さ50 μ m）を挟んで活物質層が向かい合い、巾方向の正極の端が負極の巾方向の端よりはみ出さないように配置し、長さ方向に30cmごとに4回つづら折れに折り畳み電池要素を作成した。セパレータの長さは155cmで、折り始めと折り終わりで、それぞれ約2cmずつ正極および負極よりはみ出すようにした。

【0095】作成した30cm角の電池要素を2つの厚さ1.5mm、巾5mmのポリエチレン製の枠にはめ、電池要素からはみ出したセパレータとこれと電解液リザーバを接続するための導液部（リザーバ接続多孔体）のポリプロピレン製多孔体フィルム（厚さ50 μ m）をポリエチレン枠ではさみ、さらに厚さ0.1mmのステンレス板2枚ではさみ、周囲をプレスしながら熱融着し、4角形の平板状単電池を作成した。

【0096】ポリエチレン枠には、巾3mm深さ0.5mmの溝が枠の内側と外側を結ぶように3mmごとに形成しており、溝にはセパレータと導液部が挟まれる。熱融着温度は、ポリエチレンが融着し、ポリプロピレンが溶けない135～160℃にするのが望ましい。セパレータはおよそ0.1 μ m以下のボア径のボア体積が全ボア体積の50%であるものを用いた。導液部（リザーバ接続多孔体）には、およそ1 μ m以下のボア径のボア体積が全ボア体積の50%であるものを用いた。

【0097】平板状単電池を40個直列に積層し、平板状電池同士の間に真鍮の板バネをはさんで硬質ポリエチレンの板を押さえ板として組電池を形成した。締め付け棒には、アルミニウムパイプをウッド合金でつないだものを用いた。

【0098】単電池5個ごとに厚み1mmのアルミ板を集熱板として挟んだ。電池の外周4辺のうち対向する2辺側にアルミ集熱板とアルミナ層を介して接続される放熱機構を設置した。放熱機構は、アルミ製で、巾10mm長さ12cmの放熱フィンが、10mm間隔で片側31枚積層

方向に沿って配置されている。

【0099】残る2辺側に、電解液リザーバが配置される。電解液リザーバは、硬質ポリプロピレン製のケースに、ポリプロピレン製の不織布を詰めたものであり、各電池から出ている導液部（リザーバ接続多孔体シート）が挟み込まれる。

【0100】放熱機構および電解液リザーバを配置した組電池をステンレス製の電池容器に収納し、圧力調節弁を付けた容器蓋に絶縁層を介してとりつけている正極端子および負極端子に組電池から出ている正極リードおよび負極リードを各々溶接したのち、容器蓋の注液口を電解液リザーバの位置にあわせて、容器蓋を電池容器に溶接する。

【0101】容器全体を真空（-750mmHg以下）にしたのち、注液口にエチレンカーボネートとジメトキシエタンの1：1混合溶媒に過塩素酸リチウムを1モル／1溶かした電解液を流し込む。注液は、乾燥炭酸ガス雰囲気下のドライボックス内でおこなう。注液完了後、注液口を溶接、封口する。

【0102】このようにして組み立てた電池は、初回単電池電圧4.2Vまで充電した後、平均単電池電圧3.6V、平均組電池電圧144Vで動作し、1.3kWの出力を得た。

【0103】実施例2．電極製造のバインダーをPVdFと軟質系フッ素樹脂との混合粉末（1：1）に代えた以外は実施例1と同様に電池を組み立てた。

【0104】このようにして組み立てた電池は、実施例1と同様 平均単電池電圧3.6V、平均組電池電圧144Vで動作し、1.3kWの出力を得た。

【0105】実施例3．負極製造時に炭酸リチウムを3重量部入れる代わりに酸化リチウムを3重量部入れた以外は実施例1と同様に電池を組み立てた。

【0106】このようにして組み立てた電池は、実施例1と同様 平均単電池電圧3.6V、平均組電池電圧144Vで動作し、1.3kWの出力を得た。

【0107】実施例4．電解液注液時に乾燥空気雰囲気下のドライボックス内で、注液口周辺に炭酸ガスを吹き付けながら行った以外は、実施例1と同様に電池を組み立てた。

【0108】このようにして組み立てた電池は、実施例1と同様に平均単電池電圧3.6V、平均組電池電圧144Vで動作し、1.3kWの出力を得た。

【0109】実施例5．塗工溶剤としてNMP溶液33重量部に、バインダーとして軟質系フッ素樹脂3重量部を溶解させバインダー溶液とし、この溶液に正極活物質としてLiCoO₂粉末58重量部と導電剤としてグラファイト粉末6重量部と炭酸リチウム1重量部を分散させて塗工液を作成した。この塗工液を集電体である厚さ20 μ mのアルミ箔上に巾30cmに塗工し、乾燥させることにより厚さ約300 μ mの電極シートを作成した。

長さは151cmとした。

【0110】以下の工程は、実施例1と同様に行ない、注液工程を乾燥空気雰囲気下のドライボックスで行って電池を組み立てた後、初回充電を4.5Vまでおこない、電池容器内で炭酸ガスを発生させて圧力調節弁を動作させ、電池容器内部を炭酸ガス充分な雰囲気にした。

【0111】このようにして組み立てた電池は、実施例1と同様に平均単電池電圧3.6V、平均組電池電圧144Vで動作し、1.3kWの出力を得た。

【0112】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0113】バインダーと電気化学的にイオンを吸蔵、排出する能力を有する活物質からなる非水電解液電池用電極で、バインダーにフッ素ゴムに結晶性のフッ素樹脂をグラフト重合させた、下記に示すモノマーユニットA、Bにより構成された軟質系フッ素樹脂を用いたので、

A: $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$

B: $-\text{CFCI}-\text{CF}_2-$

高性能で、かつ柔軟性の高い柔軟性電極が得られる。そして、バインダーとして上記軟質系フッ素樹脂を用いることにより高性能で、かつ柔軟性の高い柔軟性電極が得られるので、加工性が向上し、電極構造の自由度が増す。円筒スパイラルや折り畳み電極の製作が容易になる。

【0114】また、軟質系フッ素樹脂からなるバインダーの活物質に対する割合を0.1重量%～20重量%の範囲としたので電池性能が良好となり、またバインダー1重量部に対し5～30重量部の塗工溶剤に分散させるようにしたので、塗工（電極作成）が容易になる。

【0115】また、イオン導電性物質を保持する多孔体を挟んで、上記柔軟性電極を対向させて、電気化学素子としたので、多孔体との少なくとも1つの電極を接着でき、位置ずれを防止したり、安定した接触を確保できる。また、このようにして形成した電極-セパレーター体物を、巻回したり、折り畳んで、コンパクトな構造で大面積電極を確保する際に、柔軟性を持たせることができる。このようにして得られた電池を複数接続して組電池とすることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1に係わる電池シートの斜視図である。

【図2】 本発明の実施の形態2に係わる電池シートの斜視図である。

【図3】 本発明の実施の形態5に係る電池を示す断面

図である。

【図4】 本発明の実施の形態6に係る柔軟性電極の効果を表わす電極の伸び率を示す特性図である。

【図5】 本発明の実施の形態7に係る組電池を示す模式図である。

【図6】 本発明の実施の形態12に係る組電池を示す模式図である。

【図7】 本発明の実施の形態13に係る組電池部分拡大模式図である。

【図8】 本発明の実施の形態16に係る電池内圧開放機構の圧力調節弁の模式図である。

【図9】 本発明の実施の形態16に係る炭酸ガス濃度による電池内圧の経時変化を示す特性図である。

【図10】 本発明の実施の形態16に係る電池内圧の経時変化を示す特性図である。

【図11】 本発明の実施の形態3に係る比較例における電池組立法の模式図である。

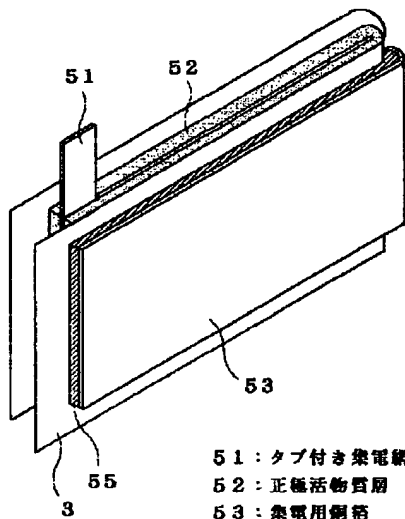
【図12】 従来のコイン型電池を示す半断面側面図である。

【図13】 従来のクラッド式鉛電池の構造を示す分解斜視図である。

【符号の説明】

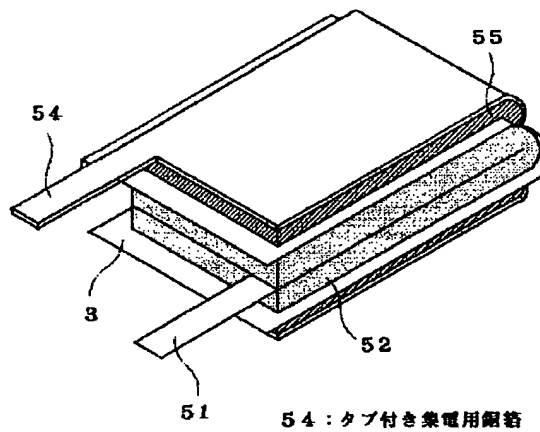
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレーター
- 4 電気絶縁性シール材
- 5 導電性板材
- 11 平板状単電池
- 12 バネ
- 13 締め付け棒
- 14 切り放し部分
- 21 放熱機構
- 31 集熱板
- 32 電気絶縁層
- 41 弁体
- 42 バネA
- 43 バネケース
- 44 留めピン
- 45 バネB
- 46 解放口
- 51 タブ付き集電網
- 52 正極活物質層
- 53 集電用銅箔
- 54 タブ付き集電用銅箔
- 55 負極活物質層

【図1】



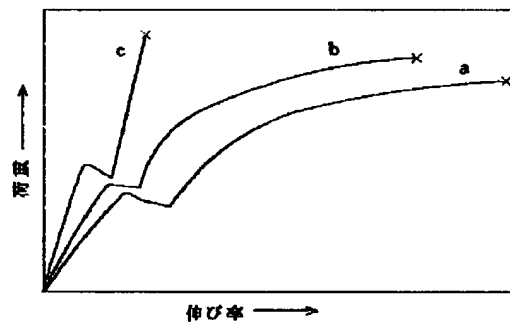
51: タブ付き集電網
52: 正極活性物質層
53: 集電用銅箔
55: 負極活性物質層
3: セパレータ

【図2】

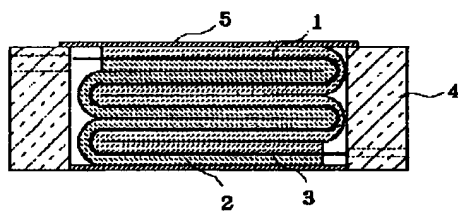


54: タブ付き集電用銅箔

【図4】

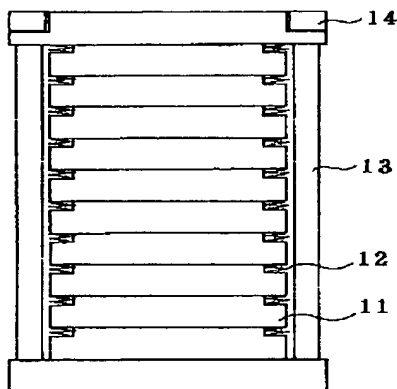


【図3】



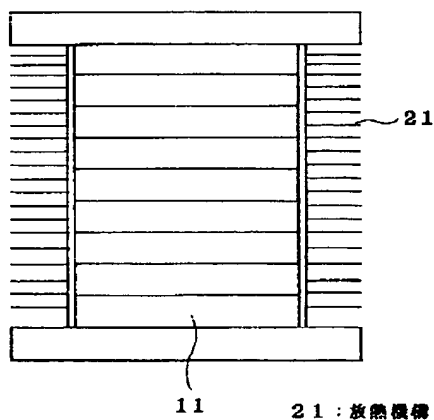
1: 正極 2: 負極 3: セパレータ
4: 電気絶縁性シール材 5: 導電性板材

【図5】



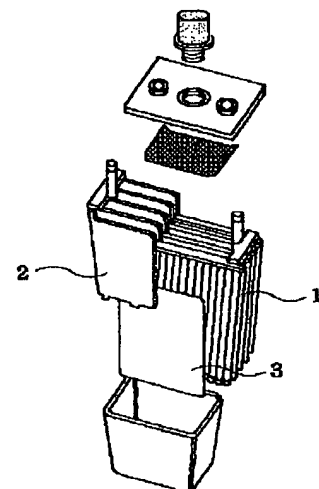
11: 平板状電池
12: パネ
13: 締め付け棒
14: 切り離し部

【図6】

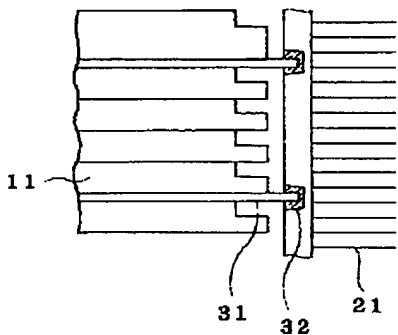


21: 放熱機構

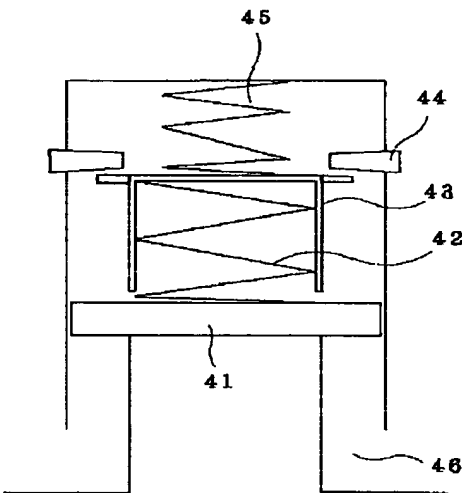
【図13】



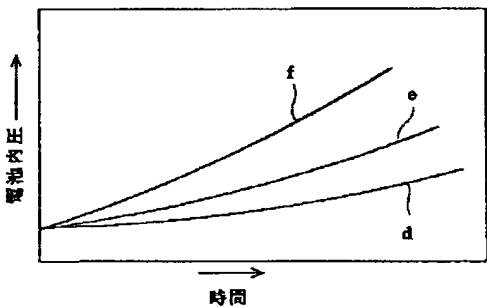
【図7】



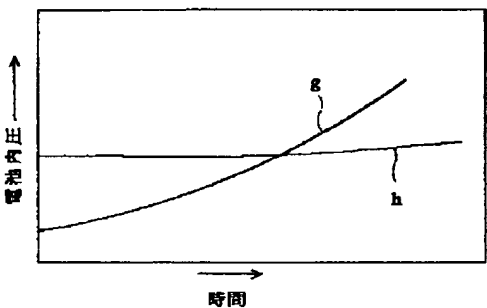
【図8】



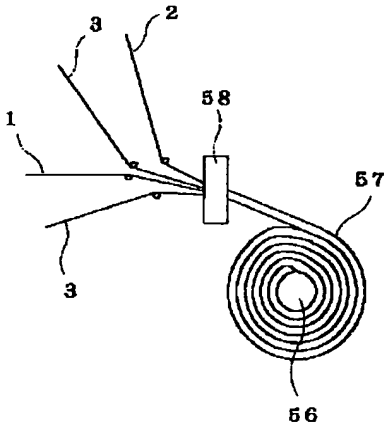
【図9】



【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z
(72) 発明者 塩田 久		(72) 発明者 西村 隆	
尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内		尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内	
		(72) 発明者 相原 茂	
		尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内	